MEMOIRS

OF THE

COLLEGE OF SCIENCE

KYOTO IMPERIAL UNIVERSITY

PHYSICAL SOCIETY of LONDON 18

VOL. IV, No. 2

OCTOBER 1919

KYOTO

Metallographische Untersuchung über das System, Wolfram und Blei.

VON

Suekichi Inouye,

(Eingegangen am 5. Juni 1919.)

Von Stavenhagen und Schuchard,[1] und noch anderen Forschern ist behauptet worden, dass die Verbindungen WPb und WPb2 schon durch verschiedene Methoden dargestellt worden sind. Weil das Wolfram erst bei über 3000° schmilzt, ist es schwer zu entscheiden, ob das Wolfram im geschmolzenen Zustande oder in der Nähe vom Schmelzpunkte das Blei entweder in Lösung oder in Verbindung fest halten könne. In dem Gebiete meines Verfahrens, wo die Temperatur der Reaktion sich unter dem Siedepunkte des Bleis und die Konzentration sich nur bis auf 27.5% beschränkte, bemerkte ich kein Zeichen von Bildung der Verbindung zwischen den beiden Komponenten. Mit den Methoden, welche die oben erwähnten Forscher für sich benutzten, bleibt es daher noch sehr fraglich, ob die beiden Metalle mit einander ruhig zur Verbindung kommen konnten. Tatsächlich besteht der Regulus, den wir nach dem Schmelzen bekommen, nur aus dem Gemische der beiden Komponenten, wie man später noch ein Näheres darüber hören wird.

Materiale.

Das von mir benutzte Wolfram wurde aus dem Wolframit in der folgenden Weise dargestellt.

Aus der wässrigen Lösung des mit Natriumkarbonat geschmolzenen Erzes wurde Wolframtrioxyd WO_3 durch Salzsäure gefällt.

1 Ber. D. chem. Ges. **35**, 909 (1902).

Das Oxyd wurde mit Wasser salzsäurefrei gewaschen, indem nach dem Ende durch Zusatz von einigen Tröpfchen von Ammoniumitrat das Kolloidwerden des Niederschlags vermieden wurde. Das Oxyd wurde dann nochmals oft in Natriumkarbonat und zuletzt in Ammoniumkarbonat gelöst und wiederum gefällt. Sonach konnte man das Oxyd vollkommen von dem beigemischten Eisenoxyd befreien.

Das Oxyd wurde dann im elektrischen Oten unter einem Wasserstoffstrome bei 1200° zum metallischen Pulver reduziert. Es zeigte sich 99.93% rein.

Das Blei wurde von Kahlbaum bezogen, und war ohne Weiteres rein genug.

Thermische Analyse.

Die Mengen der beiden Komponenten wurden bei allen Versuchen im genötigten prozentigen Verhältnisse so genommen, dass sie nach dem Schmelzen stets den Raum von ca. 2c.c. ausfüllen würden. Die Schmelzung geschah im Porzellanrohre unter einem Wasserstoffstrome bei der Temperatur von 1300° mittels eines elektrischen Widerstandsofens. Erst bei so hoher Temperatur ging das Wolfram bis auf fast 30% in Lösung im geschmolzenen Blei, und bei der Abkühlung der Schmelze schied es sich primär aus, wahrend der Rest der Schmelze sich zum Eutektikum erstarrte. Dass der Siedepunkt des Bleis bei 1470° liegt, zwang mich, die weitere Untersuchung bei höheren Temperaturen aufzugeben, und infolge dessen konnte ich die Löslichkeitskurve des Wolframs nicht mehr genau verfolgen.

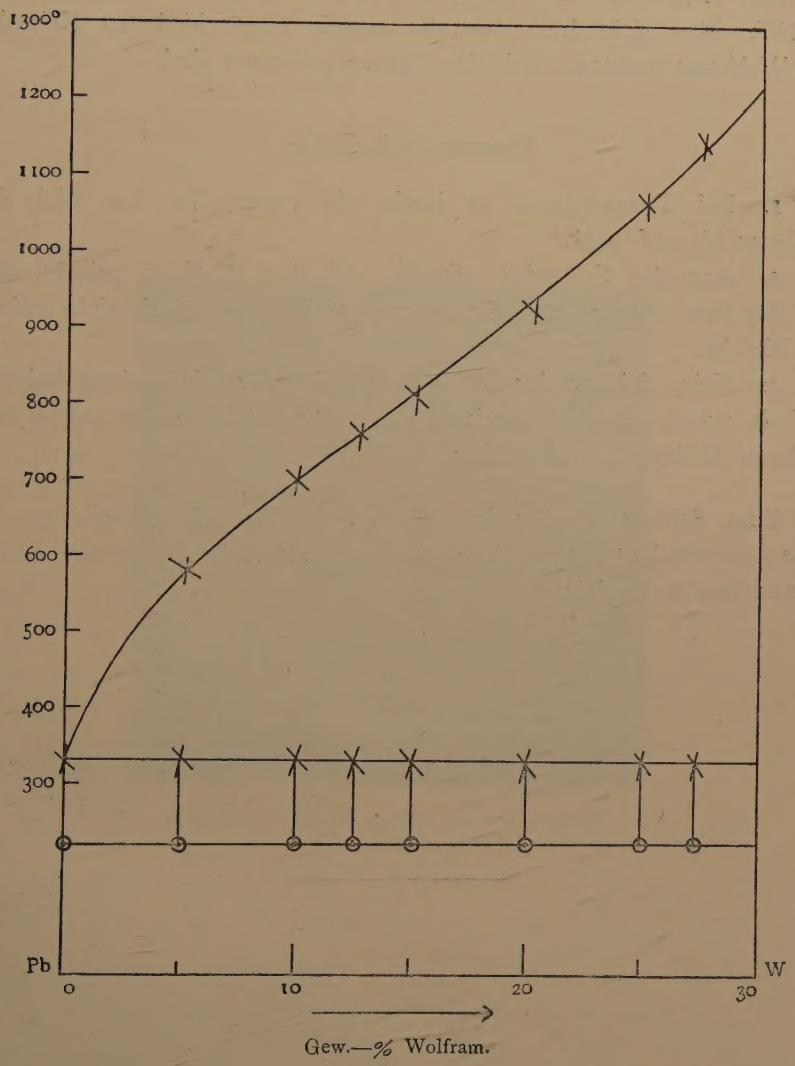
Die Resultate der Bestimmung sind in der folgenden Tabelle I zusammengestellt, und auf Grund deren wurde das Zustandsdiagramm, Fig. I entworfen.

Tabelle 1.

Wolfram in Gew.—%	Temperatur der primären Kristallis. in °C	Eutektische Kristallisation	
		Temperatur in °C	Zeitdauer in Sek.
0	Schmelzp. d. Bleis: 329°; Zeitdauer: 44 Sek.		
5	580	331·5	44
10	700	329·5	44
12·5	760	328·0	44
15	810	327·5	45
20	920	328 0	43
25	1065	328·5	44
27·5	1150	325·5	44

Zustandsdiagramm des Systems W-Pb.

Fig 1.



Bei den Konzentrationen unter 5% W war die Messung der Temperaturen der primären Kristallisation wegen der zu kleinen Wärmetönung nicht möglich. Trotzdem kann man vielleicht ruhig sagen, dass das Blei sogar mit einer kleinen Menge des Wolframs keinen Mischkristall bildet, weil die eutektische Horizontale, die beim

Schmelzpunkt des Bleis (328.4° im Mittel) liegt, sich notwendig bis zur Konzentration von Blei erstrecken muss.

Das Lichtbild, Taf. I, entspricht der Struktur des Regulus mit 20%W. Man sieht dort, dass die primär ausgeschiedenen Kristalle des Wolframs meistens nach dem Boden gesunken sind.

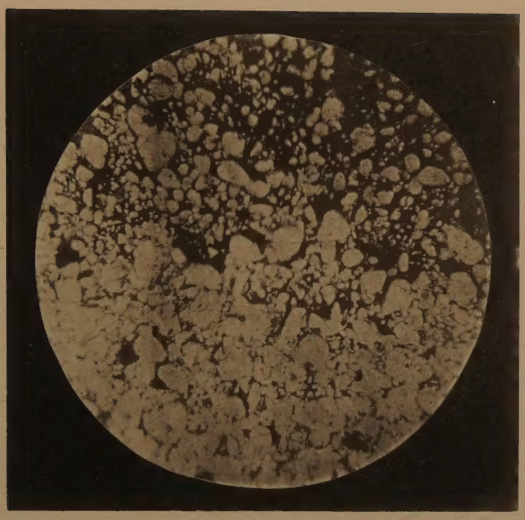
Zusammenfassung.

1. Bei Temperaturen so hoch wie 1300° löst das Blei das Wolfram bis auf 30%.

2. Aus der Schmelze scheidet sich das Wolfram primär aus, und der Rest erstarrt zum Eutektikum, welches praktisch nicht anders als Blei ist.

3. Kein Zeichen der Bildung irgend einer Verbindung bei der Bleiseite; wahrschemlich auch nicht bei der Wolframseite wegen des niederen Siedepunktes des Bleis.

Zum Schluss spreche ich Herrn Prof. Dr. M. Chikashige für seine freundliche Unterstützung bei der Ausfüshrung dieser Arbeit meinen besten Dank aus.



Regulus mit 20% W: geätzt mit verd. HNO_3.
250 fache Verg.

Metallographische Untersuchung ueber das System, Wismutsulfid und Antimonsulfid.

VON

Yasuyo Takahashi.

(Eingegangen am 5. Juni 1919)

Nach Pêlabon[1] besteht die Erstarrungskurve der Schmelze des Systems aus 3 Aesten, von denen der erste sich von der Konzentration des Wismutsulfids bei 685° bis nach der Konzentration von 31·66% Sb_2S_3 bei 630°, der zweite sich von 632° bis nach 84·85% Sb_2S_3 bei 591°, und der letzte sich von 591° bis nach dem reinen Antimonsulfid bei 550° erstreckt. Die Konzentration des Schnittpunktes der zwei Aeste bei 632° entspricht der Zusammensetzung $3BiS{\cdot}Sb_2S_3$, und die des Schnittpunktes bei 591° der Zusammensetzung $BiS{\cdot}4Sb_2S_3$; mindestens einer davon könnte vielleicht als eine chemische Verbindung gedacht werden.

Was man aber aus dieser Untersuchung sicher sagen kann, ist, dass die beiden Sulfide in der Schmelze sieh mit einander vollkommen mischen, aber durchaus nicht, dass eine Verbindung oder ein Mischkristall sich aus der Schmelze auskristallisieren lässt. Kurz, es bleibt das Zustandsdiagramm nach Pélabon noch in mehreren Punkten unvollkommen. Die vorliegende Arbeit ergänzt hoffentlich diese Lücke zum Teile.

Das von mir gebrauchte Wismutsulfid wurde so hergestellt, dass ich das aus der Chloridlösung durch H_2S niedergeschlagene Produkt für 20 Minuten im Kohlensäuregasstrome auf 700°—750° erhitzte. Dabei ist aber eine zu sehr verlängerte Erhitzung zu vermeiden, weil

---

1 C.R. 137, 920—922 (1903).

das Sulfid beim Schmelzen sich allmählich zum Dissociieren neigt. Dissociierter Schwefel verdampft sich, während das Metall bei der Abkühlung bei 264° zum Eutektikum erstarrt. Mein Exemplar zeigte auf Analyse, dass es 88·21% Bi statt der theoretischen Menge 86·67% enthielt. Der kleine Ueberschuss stammt natürlich aus dem dissociierten Metalle her, und muss sich benehmen, als ob dass System eigentlich als ein ternäres zu behandeln wäre. Die Dissociation entwickelt sich aber nicht zu weit wegen der niedrigen Temperaturen der Schmelzung, und so könnte man ruhig die Temperatur des Beginns der primären Kristallisation als den Schmelzpunkt des Bi S, und zwar das System als ein binäres, betrachten.

Um das Antimonsulfid herzustellen, schmolz ich das reine Metall zusammen mit dem Schwefel in kleinem Ueberschuss, und hielt diese Mischung für einige Zeit im geschmolzenen Zustande. Der Regulus enthält nach der Analyse 70·95% Sb statt der theoretischen Menge 71·43%; also ist es fast rein, nur mit einer kleinen Beimischung von Schwefel. Der Schmelzpunkt war ungefähr 494°.

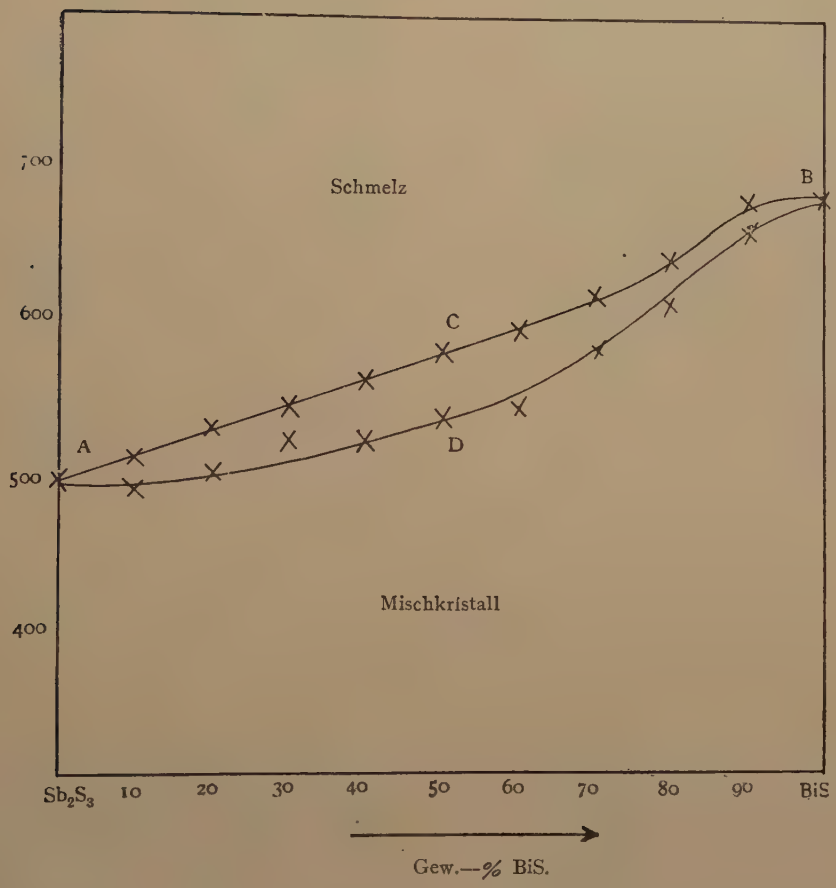
Bei jedem Versuche wurden die beiden Sulfide im genötigten prozentigen Verhältnisse so genommen, dass sie nach dem Schmelzen fast 2 c.c. ausfüllen würden. Die Schmelzung geschah im Porzellanrohre mittels eines Bunsenbrenners unter einem Kohlensäuregasstrome. Jede Abkühlungskurve wurde zweimal bestimmt; aus den gefundenen Temperaturen wurde das Mittel genommen und dieses auf die Skala des Luftthermometers reduziert. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, auf Grund deren das Zustandsdiagramm, Fig. 1, entworfen ist.

Tabelle 1.

Gew.—% des BiS	Temperatur des Beginns der Krist. in °C	Temperatur des Endes der Krist. in °C
0	Schmelzp. d. Sb_2S_3: 494° C.	
10	508	487
20	528	498
30	540	518
40	558	519
50	578	534
60	592	540
70	616	581
80	640	609
90	677	657
100	Schmelzp. d. BiS: 680° C.	

Zustandsdiagramm.

FIG. 1.



Wie aus dem Zustandsdiagramme ersichtlich, bilden die beiden Komponenten eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, in der die Kurve ACB den Temperaturen des Beginns und die Kurve ADB denen des Endes der Kristallisation entsprechen. So niedrig wie 264° bemerkt man in der Tat bei den BiS-reichen Reguli noch eine kleine Wärmetönung, herrührend vom Erstarren des metallischen Wismuts; diese thermischen Effekte sind nun der Einfachheit wegen ausser Betracht gelassen, wie ich schon oben bemerkt habe.

Mikroskopisch sieht man bei allen Reguli eine aus zwei Kristallarten bestehende hetrogene Struktur wobei die eine in der grösseren Menge dem Mischkristalle und die andere in der kleineren Menge

Zusammenfassung:—

dem Wismut entspricht. Vergl. die Lichtbilder Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3 und Fig. 4, Taf. 1.

1. Wismutsulfid und Antimonsulfid bilden mit einander eine lückenlose Reihe von Mischkristallen.

2, Wismutsulfid dissociiert sich bei seinem Schmelzpunkt zu 1·5% ins Wismut und den Sehwefel.

Schliesslich spreche ich Herrn Prof. Dr. Chikashige für seinen wertvollen Rat und seine freundliche Hilfe meinen herzlichen Dank aus.

Fig. 1.

Regulus m. 10% Bi S; 168 f. Verg.

Fig. 2.

Regulus m. 30% Bi S; 168 f. Verg.

Fig. 3.

Regulus m. 60% Bi S; 168 f. Verg.

Fig. 4.

Regulus m. 90% Bi S; 168 f. Verg.

Metallograhische Untersuchung ueber das System von Antimonsulfid und Silbersulfid.

VON

Kosuke Konno.

(Eingegangen am 5. Juni 1919)

Das System Sb_2S_3 — Ag_2S wurde zuerst von Pélabon[1] untersucht. Er richtete jedoch seine Aufmerksamkeit nicht auf die Zeitdauer der Kristallisation, und liess auch sonst noch mehrere wichtige Punkte unberücksichtigt. Um diese Lücke auszufüllen, habe ich das vorliegende Thema wieder für mich zur Untersuchung genommen.

Das von mir gebranchte Antimonsulfid wurde durch das Erhitzen von niedergeschlagenem Sulfid in einem Strome von Kohlensäure auf 300° für mehrere Stunden dargestellt. Es gab auf Analyse die folgenden Resultate:—

No.	I. Das genommene Exemplar	II. Das aus (I) hergestellte Sb_2O_4	III. Das aus (II) berechnete Sb_2S_3	IV. Ueberschuss von (III) im Vergleich mit (I)
1	0·3952	0·3578	0·3955	0·08%
2	0·3453	0·3136	0·3466	0·38 „

Daraus folgt, dass das zweite Exemplar 0·28% und das erste Exemplar 0·07% metaliisches Antimon enthält.

Diese Verschiedenheit kommt daher, dass das reduzierte Antimon im der Grundmasse nicht gleichmässig verteilt vorkommt. Dement-

1 C.R. **136**, 1450 (1903).

sprechend sieht man mikroskopisch auf dem Schliff kleine metallische Partikeln überall zerstreut. Weil die Dissociation des Sulfids durch Wärme doch nicht zu vermeiden ist, nahm ich das Exemplar ohne weiteres Bestreben einer Reinigung als Material für meinen Versuch.

Das Silbersulfid wurde aus der Lösung von Silbersulfat durch Niederschlagung mit Schwefelwasserstoff hergestellt. Analytisch zeigte es sich sehr rein.

Die Gesamtmenge im Gewichtsprozente wurde bei jedem Versuche so genommen, dass sie nach dem Schmelzen stets ca. 2 c.c. Volumen erfüllen würde. Das Schmelzen geschah in einer Porzellanröhre mit Hilfe eines Gasbrenners unter Einleiten der Kohlensäure. Die Regulierung des Abkühlungsgrades ebenso wie die Umrührung der Schmelze vor der Messung wurde wie gewöhnlich mit Vorsicht ausgeführt.

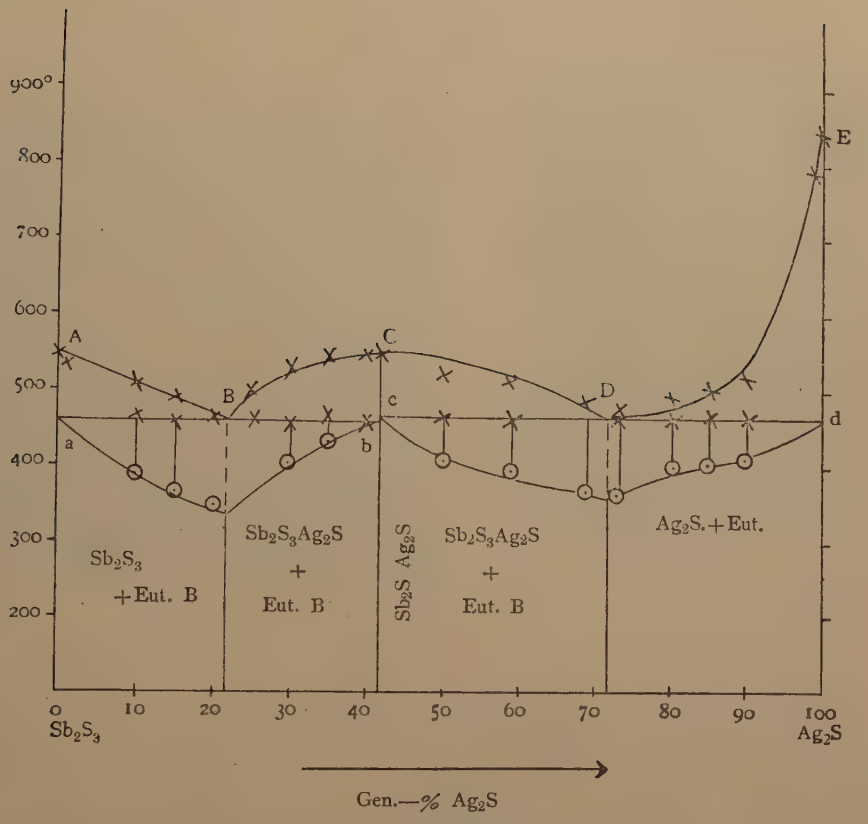
Das Platin-Platinrhodiumthermoelement wurde durch Messung der Erstarrungspunkte der verschiedenen reinen Metalle und durch Vergleichung mit ihren bekannten Schmelzpunkten geeicht, und so wurden die Korrecturen zusammen mit dem Korrigieren für den kalten Schluss bei den Temperaturmessungen in Betracht genommen.

Die Resultate der Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, und auf Grund derselben ist das Zustandsdiagramm entworfen, wo die Temperaturen im Maasstabe von 10° = 1 mm, und die Zeitdauer im Maasstabe von 10 Sekunden = 1 mm angesezt sind.

Silbersulfid im Gew. —%	Temperatur d. prim. Kristallisation in °C	Eutektische Kristallisation	
		Temperatur in °C	Zeitd. in Sek.
0	Schmelzpt. d. Sb_2S_3: 549°; Zeitd. d. Kris.: 90″		
1	531	nicht genau bestimmt	Spur
10	503	463	60
15	487	460	85
20	nicht genau bestimmt.	466	110
25	500	464	nicht genau bestimmt
30	530	456	55
35	541	470	20
40	546	458	18
42	547	—	—
50	521	469	56
60	510	460	70
69	485	nicht genau bestimmt	95
73	471	462	100
80	493	464	65
85	505	468	58
90	518	466	55
99	796	nicht genau bestimmt	Spur
100	Schmelzpt. d. Ag_2S: 842°; Zeitd. d. Kris.:—		

Mittel: 462°

Mittel: 465°



Wie aus dem Zustandsdiagramme ersichtlich, gibt es in diesem Systeme eine chemische Verbindung $Sb_2S_3 \cdot Ag_2S$ mit zwei Eutektika.

Die Verbindung wird auf der Liquiduskurve durch ein Maximum, welches in der Gegend von 42% Ag_2S liegt, gekennzeichnet. Aus der Formel Sb_2S_3 Ag_2S berechnet man 42·41% Ag_2S. Mikroskopisch zeigt sich das Schliff der Verbindung ganz homogen, und dieses bestätigt wohl, dass es sich wirklich um eine chemische Einheit handelt.

Die Verbindung mischt sich gut mit Sb_2S_3 in der Schmelze, aus welcher bei Abkühlung im Gebiete von 22—42·41% Ag_2S die Verbindung und im Gebiete von 0—22% Ag_2S das Sb_2S_3 primär auskristallisiert, bis die Schmelze endlich die Temperatur von 462° erreicht. Bei weiterer Wärmeentziehung erstarrt der Rest der Schmelze zum Eutektikum B mit ca. 22% Ag_2S. Das Photogramm Fig. 1, Taf. 1, entspricht dem mikroskopischen Bilde des Regulus mit 20% Ag_2S, wo man deutlich das feine Eutektikum ausser den Kristallen des primär ausgeschiedenen Sb_2S_3 sieht. Dass die eutektische Horizontale *ab* sich

von *a* bis *b* vollkommen erstreckt, wurde durch mikroskopische Untersuchung der Schliffe der Reguli respectiv mit 0·1% und 40% Ag_2S wohl unterstützt. Daher bildet weder die Verbindung mit Sb_2S_3 noch das Sb_2S_3 mit der Verbindung irgend ein Mischkristall.

Nun mischt sich die Verbindung in der Schmelze gut mit Ag_2S, aus welcher bei der Abkühlung im Gebiete von 42·41—72% Ag_2S die Verbindung und im Gebiete von 42·41—100% Ag_2S das Ag_2S sich primär ausscheidet. bis die Schmelze die Temperatur von 464° erreicht. Bei weiterer Wärmeentziehung erstarrt der Rest der Schmelze wieder zum Eutektikum D mit ca. 72% Ag_2S. Die Photogramme Fig. 2 und Fig. 3, Taf. I, entsprechen den Strukturen der Reguli mit 50% und 85% Ag_2S, wo man klar das Eutektikum D ausser der primär ausgeschiedenen Verbindung bezw. dem Ag_2S erkennen kann. Dass die eutektische Horizontale *cd* sich von *c* bis *d* vollkommen erstreckt, wurde auch durch die mikroskopische Untersuchung der Reguli respectiv mit 50% und 99% Ag_2S wohl constatiert; vergl. Fig. 4, Taf. 1. Daraus folgt, dass die Verbindung und Ag_2S mit einander keine Mischkristalle bilden.

Zusammenfassung:

1. Im Systeme Ag_2S—Sb_2S_3 bildet sich nur eine Verbindung $Sb_2S_3 \cdot Ag_2S$, deren Zusammensetzung gerade der des natürlichen Minerals, Miargyrit genannt, entspricht.

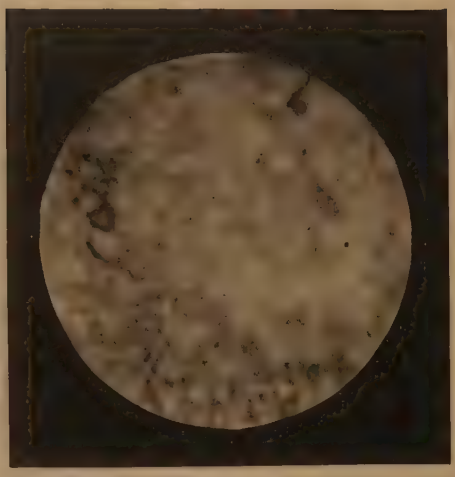
2. Es gibt 2 Eutektika, von denen das eine bei der Konzentration 22% Ag_2S und bei der Temperatur von 462°, und das andere bei der Konzentration von 72% Ag_2S und bei 464° erstarrt.

Zum Schluss spreche ich Herrn Prof. Dr. M. Chikashige für seine freundliche Hilfe bei der Ausführung dieser Arbeit meinen herzlichen Dank aus.

Fig. 1.

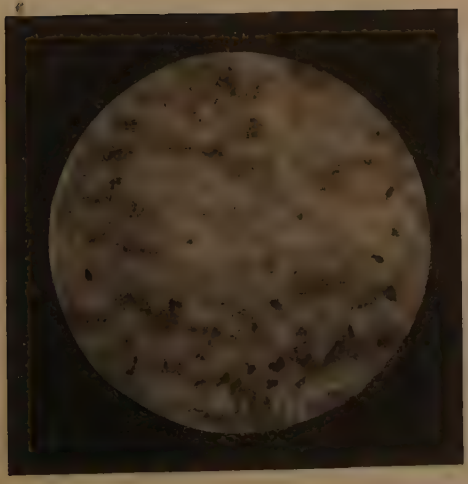
Regulus mit 20% Ag_2S; mit conc. HNO_3 geätzt. 240 f. Verg.

Fig. 2.



Regulus mit 50% Ag_2S; mit conc. HNO_3 geätzt. 240 f. Verg.

Fig. 3.



Regulus mit 85% Ag_2S; mit Ammoniumsulfid geätzt. 240 f. Verg.

Fig. 4.

Regulus mit 99% Ag_2S; mit Ammoniumsulfid geätzt. 240 f. Verg.

Metallographische Untersuchung ueber das System von Wismut und Selen.

VON

Naojiro Tomoshige.

(Eingegangen am 5. Juni 1919)

Ueber die Schmelzmasse von Wismut und Selen gibt es schon eine analytische Untersuchung von Little[1] und eine thermoelektrische von Becquerel[2], ebensowie von Hutchins[3]. Rössler[4] glaubt ein Selenid unbestimmter Zusammensetzung, vielleicht mit der Formel Bi_2Se dargestellt, zu haben. Das Pélabon'sche Schmelzdiagramm verläuft nur sehr undeutlich, und spricht wirklich fast für nichts, wenn es auch die Existenz dreier Verbindungen von Bi_3Se, BiSe und Bi_2Se_3 zu behaupten scheint. Dann hat Parravano[6] im Jahre 1913 das System auszuarbeiten sich bestrebt, um die bisherigen Widersprüche beiseitigen zu können. Er konnte wohl die Existenz zweier Verbindungen von BiSe und Bi_2Se_3 nachweisen, doch blieb noch viel Wichtiges über das System unbemerkt. Um die Lücke ausfüllen zu können, nahm ich das vorliegende Thema wieder zur Untersuchung vor.

Materialien.

Reinigung des Wismuts.—Das aus fast reinem Metalle durch Auflösen in Salpetersäure erhaltene und umkristallisierte Wismutnitrat

---

1 Lieb. Ann. **112**, 211 (1859).
2 Ann. chim. phys. [4] **8**, 389 (1866).
3 Sill. Am. Journ. Sci. **48**, 226 (1894).
4 Zs. anorg. Chem. **9**, 31 (1895).
5 C.R. **137**, 648 (1903).
6 Gazz. chim. ital. **43**, 201 (1913).

wurde mit Salzsäure durch Verdunnsten ins Chlorid verwandelt, aus welchem das Oxychlorid durch Wasser gefällt, filtriert und dann wohl gewaschen wurde. Das letzte, welches nochmals in Salzsäure gelöst wurde, wurde dann mit Ammoniak behandelt, um das Metallhydroxyd niederschlagen zu lassen. Das sorgfältig gewaschene Hydroxyd wurde getrocknet und durch Wasserstoff im elektrischen Ofen von Heraeus reduziert.

So dargestelltes Wismut schmilzt bei 267° und hat das specifische Gewicht von 9.8.

Reinigung des Selens.—Das käufliche Selen wurde in Salpetersäure gelöst und nach dem Verdunnsten der Säure durch Einleiten der schwefligen Säure zu rotem Pulver reduziert. Es wurde nochmals auf demselben Wege behandelt, filtriert und gewaschen. Nach dem Trocknen wurde es im Strom von Wasserstoff zu metallischem Zustande geschmolzen.

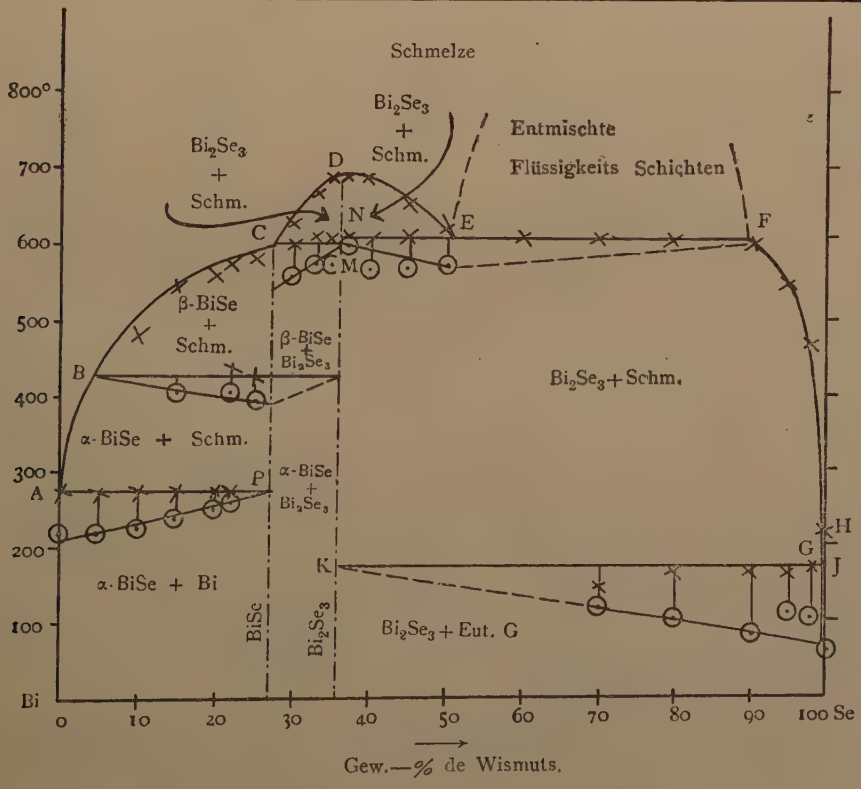
Das so erhaltene Selen schmilzt bei 217° und hat das specifische Gewicht von 4.5.

Thermische Analyse.

Weil die specifischen Gewichte der beiden Elemente sehr verschieden von einander sind, wog ich immer bei jedem Versuche das Gemenge im genötigten Gewichtprozente in solcher Weise, dass es nach dem Schmelzen stets das Volum von ca. 2 c.c. zeigen würde. Es wurde im Porzellanschmelzrohr unter einem langsamen Strome von Kohlensäuregas mittels einer Bunsenflamme geschmolzen. Nach dem sorgfältigen Umrühren geschah die Messung, wie bekannt, für jede Schmelze zweimal, sodass die Mittelwerte für die Temperaturen und Zeitdauer genommen wurden. Es war vielleicht nötig, für alle Reguli durch Analyse gegen die Verlüste des Selens Korrigen zu machen. Das konnte ich aber nicht ausführen, dadurch scheint der etwaige unrelmässige Verlauf der Kurve von Zeitdauern verursacht zu sein.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, und auf Grund deren wurde das Zustandsdiagramm, wo die Temperaturen nach dem Maasstabe von 100° = 10 mm., und die Zeitdauer für 2 eutektischer Horizontalen nach dem Maasstabe von 100 Sek. = 1 mm., und sonst nach dem Maasstabe von 20 Sek. = 1 mm. gemessen sind, entworfen.

Se-Gehalt im Gew—%	Temp. d. pr.m. Krist. in °C	Ausscheidung d. Bi_2Se_3		Bildung d. BiSe		Umwandlung		Eutek. Kris.	
		Temp. in °C	Zeitd. in Sek.	Temp. in °C	Zeitd. in Sek.	Temp. in °C	Zeitd. in Sek.	Temp. in °C	Zeitd. in Sek.
0	Schmelzpt. d. Bi: 267°; Zeitd. d. Krist: 424″								
5	420							267	510
10	479							269	440
15	541					404	40	270	255
20	557					—		266	215
22	573					435	40	270	175
25	575					427	45		
30	628			599	80				
33	665			605	60				
35	687			602	60				
37	688	602	10						
40	688	603	70						
45	651	609	70						
50	618	609	65						
60		605	—						
70		603	—						
80		602	—						
90		598	—						
95	545								
98	462								
100	Schmelzpt. d. Se: 217°; Zeitd. d. Krist.: 960″								



Wie aus dem Zustandsdiagramme ersichtlich, gibt es zwei chemische Verbindungen, BiSe und Bi_2Se_3, in dem Systeme von Wismut und Selen.

Die Verbindung Bi_2Se_3 wird durch ein Maximum, das im Gebiete zwischen 35%—40% Se liegt, gekennzeichnet, während die Formel 36·24% Se erfordert. Dass der Regulus mit dieser Zusammensetzung eine bestimmte Verbindung ist, wird auch noch dadurch wohl constatiert, dass alle Horizontalen, NF, CM, BL, und KJ, gerade bei der Konzentration gleicherweise die Nullwerte für die Zeitdauer zeigen. Die Verbindung besteht aus Prismen weisser Farbe und schmilzt bei 688°.

Mit dem Ueberschuss von Wismut mischt sich wohl die Verbindung im geschmolzenen Zustande, und scheidet sich primär aus der Schmelze bei der Abkühlung, bis die Schmelze endlich die Konzentration von 27·42% Se und die Temperatur von 602° erreicht. Bei diesem Punkte reagiert die Verbindung Bi_2Se_3 mit freiem Wismut, um die zweite Verbindung β-BiSe so zu bilden, wie die folgende Gleichung zeigt:—

$$Bi_2Se_3 + Bi \rightleftarrows 3\ BiSe.$$

Infolge dessen hat man im Gebiete von 27·42%—36·24% Se bei der Temperatur von 602° eine Horizontale, wobei die Zeitdauer allmählich nach der Seite der Konzentration der zweiten Verbindung zuzunehmen neigt.

Die eben erwähnte zweite Verbindung BiSe mit 27.42% Se wird nicht durch ein Maximum, sondern durch ein Knick auf der Schmelzkurve gekennzeichnet. Sie wird ungefähr bei 602° bei Wärmentziehung aus der Schmelze ausgeschieden; dagegen bei Erhitzung über 602° zersetzt sie sich ins Wismut und Bi_2Se_3. Sie tritt sich in zwei allotropischen Formen auf, indem die β-Form zwischen der Bildungstemperatur und 422°, und die α-Form unter der letzten ihre Existenz hat. Dass der Regulus mit 27·42% Se eine Verbindung ist, wird dadurch bestätigt, dass die Horizontale CM bei der Bildung der Verbindung durch Zusatz des Wismuts zu Bi_2Se_3 ebensowie die Horizontale LO bei der Umwandlung des β in α ihre Maxima der Zeitdauerkurve gleichfalls bei der Konzentration des Regulus hat. Noch muss man auch erwähnen, dass die eutektische Horizontale AP bei dieser Zusammensetzung eben Null wird.

Unter 602° mischt sich die β-Verbindung gut in der Schmelze mit Wismut, und scheidet sich bei Wärmeentziehung primär entlang

der Kurve CB, bis das Magma die Temperatur von 422° erreicht, aus. Bei der letzten Temperatur wird das β in α umgewandelt, und darnach wird das α primär ausgeschieden, bis es die Temperatur des Eutektikums, welches praktisch nichts anderes als der Schmelzpunkt des Wismuts ist, erreicht.

Nun kommen zur rechten Seite der ersten Verbindung Bi_2Se_3 zurück. Sie bildet mit ungefähr 14% von Selen eine homogene Lösung in der Schmelze, und lässt sich bei der Abkühlung, bis die Schmelze die Temperatur von 604° und die Zusammensetzung von 51% Se erreicht, primär ausscheiden. Die mit 14% von Selen gesättigte Flüssigkeit E der Verbindung Bi_2Se_3 steht nun mit einer anderen Flüssigkeit F, wo das Selen mit ungefähr 9% von Wismut gesättigt ist, im Gleichgewicht. Bei weiterer Wärmeentziehung wird sich die Verbindung Bi_2Se_3 ausscheiden lassen, bis die Schmelze E gänzlich aufgezehrt wird. Darauf wird die hinterbliebene Schmelze F bei der Wärmeentziehung bis auf die Konzentration G die Verbindung Bi_2Se_3 primär und, bei der Konzentration von G bis auf J das Selen primär auskristallisieren lassen. Der Rest der Schmelze wird dann bei der Temperatur von 161° sich ganz als das Eutektikum G erstarren lassen.

Ausser diesen zwei Verbindungen gibt es in dem Systeme die verschiedenen Konglomerate, von denen das von A bis P ans α—BiSe + Bi, das von O bis L ans x—BiSe + Bi_2Se_3, das von K bis G aus Bi_2Se_3 + Eutek. G, und das von G bis J aus Se + Eutek. G besteht.

Diese thermoanalytischen Resultate werden vollkommen durch die mikroskopischen Untersuchungen unterstüzt. So zeigt Fig. 1, Taf. 1 das Lichtbild des Regulus mit 28% Se und Fig. 2, Taf. 1, das des Regulus mit 37% Se. Beidenfalls sieht man da, wie erwartet, die homogenen Strukturen der Verbindungen. Fig. 3, Taf. 1, zeigt das Lichtbild des Konglomerats mit 15% Se, wo die hellen Kristalle der Verbindung α—BiSe und die dunklen dem Wismut entsprechen.

Zusammenfassung:

1. Im System Bi—Se existieren 2 Verbindungen, Bi Se (mit Zersetzungspt. 602°) und Bi_2Se_3 (mit Schmelzpt. 688°).

2. Die Verbindung BiSe tritt in 2 allotropischen Formen auf. Der Umwandlungspunkt liegt ungefähr bei 422°.

3. Zwischen den Konzentrationen von 51% Se bis 90% Se

mischen die Verhindung Bi_2Se_3 und Selen in der Schmelze sich nicht mit einander, sodass sie zwei Flüssigkeitsschichten bilden.

4. Das Eutektikum A besteht praktisch nur aus Wismut schmelzend bei 267°, und das Eutektikum G mit dem Schmelzpunkt 161° aus Bi_2Se_3 und Se.

Schliesslich spreche ich Herrn Prof. Dr. M. Chikashige bei der Ausführung dieser Arbeit für seine freundliche Unterstützung meinen besten Dank aus.

Fig. 1.

Regulus mit 28% Se; mit Verd. HNO_3
geätzt. 250 f. Verg.

Fig. 2.

Regulus mit 37% Se; mit verd. HNO_3
geätzt. 250 f. Verg.

Fig. 3.

Regulus mit 15% Se; mit verd. HNO_3
geätzt. 250 f. Verg.

Metallographische Untersuchung ueber das System, Antimonsulfid und Bleisulfid.

VON

Daidzi Iitsuka.

(Eingegangen am 5. Juni 1919)

Keine Arbeit scheint bisher noch über das System Antimonsulfid und Bleisulfid veröffentlicht worden zu sein. Um diesen Mangel zu ergänzen und dabei auch die verschiedenen Mineralien, welche aus den beiden Sulfiden bestehen, künstlich herstellen zu können, habe ich das vorliegende Thema zur Untersuchung ausgewählt.

Das von mir gebrauchte Antimonsulfid wurde durch Zusammenschmelzung des reinen Metalls mit Schwefel hergestellt; die Analyse ergab folgendes:—

	I	II	Mittel	Ber. als Sb_2S_3
Antimon.....	71·56	71·99	71·78	71·41
Schwefel.....	28·08	28·18	28·13	28·58

Der kleine Ueberschuss von Antimon kommt wahrscheinlich von der Dissociation des Schwefels durch hohe Temperaturen her.

Um das Bleisulfid herzustellen, habe ich nach Stas[1] und auch nach Muck[2] das Bleinitrat aus Bleiacetat in ganz reinem Zustande präpariert und dann das Bleisulfid durch Einleiten des Schwefelwasserstoffs in die Bleinitratlösung fallen lassen. Die Analyse ergab folgendes:—

---

1 Bl. de l'acad. roy. Belg., **10**, 295.

2 Zs. Chem. [2], **4**, 241.

	I	II	Mittel	Ber. als PbS
Blei.....	85·70	86·32	86·01	86·58
Schwefel.....	13·38	13·26	13·26	13·40

Die thermische Analyse wurde mit Vorsicht wie in den in unserem Laboratorium bisher ausgeführten Arbeiten geleistet. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, auf Grund deren das Zustandsdiagramm nach der Skala von $10° = 1$ mm., und $10'' = 1$ mm., entworfen ist.

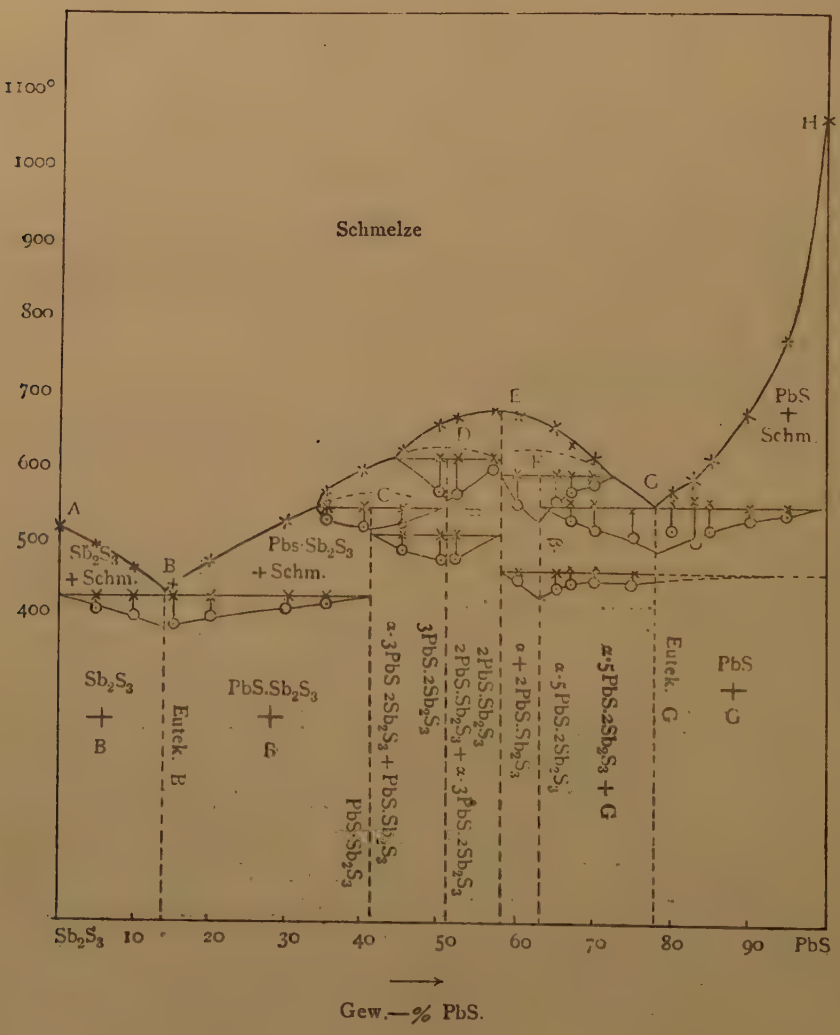


TABELLE I.

Gew. % von PbS.	Temp. d. prim. Kris. in °C	Umwandlung				Eutek. Kris.	
		°C	Sek.	°C	Sek.	°C	Sek.
0	Schmelzpt. d. Sb_2S_3: 516.3°						
5	490·9					425·4	5
10	465·9					430·4	20
15	440·4					427·9	30
20	470·2					428·2	18
30	518·7					428·3	10
35	568·5	548	10			430 0	5
40	594·6	546·1	20				
45	613·9	543·9	15	514·9	15		
50	656·7	609·4	40	517 7	30		
52	662·4	610·3	45	511·3	30		
57	671·8	611·8	10				
60	668 3	596·8	40	468·6	20		
65	659·9	591·3	40	466·8	20		
67	631·3	590·3	25	471·8	15	553·2	15
70	610·7	592·4	10	472·9	15	557·4	25
75	576·9			460·0	10	545·7	40
80	570·5			—	—	564·4	32
83	585·0			—	—	558·4	50
85	611·6			—	—	554·2	35
90	677·0			—	—	549·9	20
95	771·5			—	—	552·2	10
100	Schmelzpt. d. PbS: 1051°						

Wie aus dem Zustandsdiagramme ersichtlich, bestehen in diesen Systeme ins Gesamt vier Verbindungen. Die eine mit der Zusammensetzung $2PbS{\cdot}Sb_2S_3$, der Einheitlichkeit wegen später E genannt, wird durch ein Maximum und die anderen drei mit den Zusammensetzungen $PbS{\cdot}Sb_2S_3$ (= C), $3PbS{\cdot}2Sb_2S_3$ (= D) und $5PbS{\cdot}2Sb_2S_3$ (= F) durch die verdeckten Maxima gekennzeichnet.

Das Maximum für die Verbindung E liegt zwischen den Konzentrationen 57—59% PbS und bei 672°. Der Regulus erleidet keine Umwandlung bei Abkühlung bis zu Zimmertemperaturen. Die Zusammensetzung der Verbindung E entspricht der des Minerals *Jamesonit*. Die Struktur sieht unter dem Mikroskop fast homogen aus; so entspricht das Lichtbild Fig. 1., Taf. 1. der Struktur eines Schliffs des Regulus mit 57% PbS, wo man sieht, dass der Hauptbestandteil die Verbindung E und der dazwischen ein wenig zerstreute die Verbindung D ist.

Nun reagiert die Verbindung E mit der Sb_2S_3 reicheren Schmelze bei einer Temperatur von 610° und erstarrt bei der Wärmeentziehung zur Verbindung D mit 51% PbS, welche bei 510° eine polymorphe Umwandlung erleidet. Der Struktur eines Schliffs des Regulus mit einer näheren Zusammensetzung wie die Verbindung D entspricht das Lichtbild Fig. 2., Taf. 1.

Ein Mineral, *Warrenit* genannt, hat dieselbe Zusammensetzung wie die Verbindung D.

Wiedermal reagiert die Verbindung D mit der Schmelze zur Verbindung C mit 41% PbS bei 546°. Vergleiche das Lichtbild Fig. 3, Taf. 1. Bei den Reguli zwischen 41—51% PbS muss die Struktur daher aus zwei Phasen bestehen, von denen die eine der Verbindung D und die andere der Verbindung C entspricht. Aus dem Lichtbild Fig. 4., Taf. 1., kann man wohl bestätigen, dass die theoretischen Resultate richtig sind.

Dem Mineral *Zinckenit* entspricht die Verbindung C.

Die Verbindung C und Antimonsulfid lösen sich in der Schmelze gut mit einander, und die Lösung erstarrt nach der primären Kristallisation endlich bei 428° und 14% PbS zum Eutektikum B. Das Lichtbild Fig. 5., Taf. II. zeigt die Struktur des fast reinen Eutektikums B, während das Bild Fig. 6. der des Regulus mit 30% PbS entspricht.

Nun kommen wir zur rechten Seite der Verbindung E. Sie reagiert mit der PbS-reicheren Schmelze bei 590° zur Verbindung F welche mit PbS bei 557° und bei 78% PbS ein Eutektikum G bildet. Vergleiche Fig. 7., Taf. II für die Struktur eines Schliffs des Regulus mit dem fast reinen Eutektikum G, und Fig. 8., Taf. II. für die Struktur des Regulus mit 70% PbS, wo die primär erstarrende Verbindung F durch das Eutektikum G umgeschlagen auftritt.

Weil die Verbindung F eine Umwandlung bei 468° erleidet, so läuft bei dieser Temperatur eine Horizontale von der Konzentration der Verbindung E bis zur Konzentration des PbS.

Dem Mineral *Boulangerit* mit der Zusammensetzung $2Sb_2S_3.5PbS$. entspricht die Verbindung F.

Zusammenfassung:

1. Im System PbS—Sb_2S_3 bestehen ins Gesamt vier Verbindungen.

2. Die Verbindung $PbS{\cdot}Sb_2S_3$ existiert unter 546°. Sie entspricht dem Mineral *Zinckenit.* Sie bildet mit Sb_2S_3 ein Eutektikum.

3. Die Verbindung $3PbS{\cdot}2Sb_2S_3$ existiert unter 610° und kommt in 2 polymorphen Kristallformen α und β vor. Die α-Form entspricht dem Mineral *Warrenit.*

4. Die Verbindung 2 PbS. Sb_2S_3 schmilzt bei 672° Sie entspricht dem Mineral *Jamesonit.*

5. Die Verbindung $5PbS\ 2Sb_2S_3$ existiert unter 590° und wandelt sich in 2 Formen um. Die α-Form entspricht dem Mineral *Boulangerit.* Sie bildet mit PbS ein Eutektikum.

Zum Schluss sage ich Herrn Prof. Dr. M. Chikashige für seine freundliche Hilfe während des Ganges dieser Arbeit meinen herzlichen Dank.

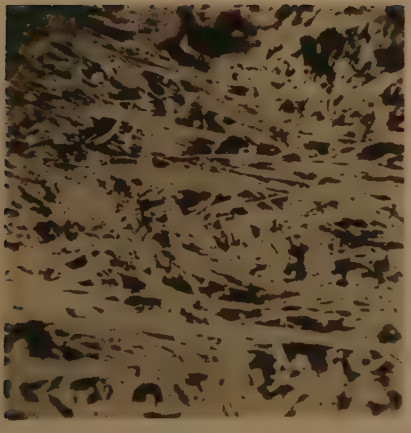
Fig. 1.

Regulus mit 57% Pb S: Verbindung E.
85 f. Verg.

Fig. 2.

Regulus mit 52% Pb S: Verbindung D.
85 f. Verg.

Fig. 3.

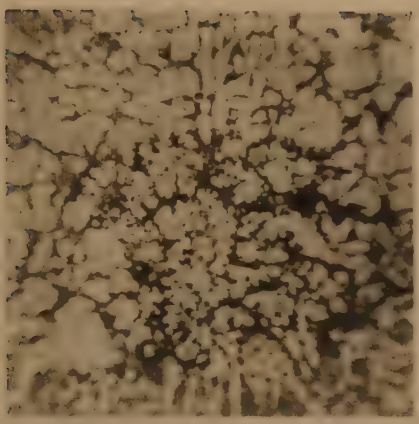


Regulus mit 40% Pb S: Verbindung C.
85 f. Verg.

Fig. 4.

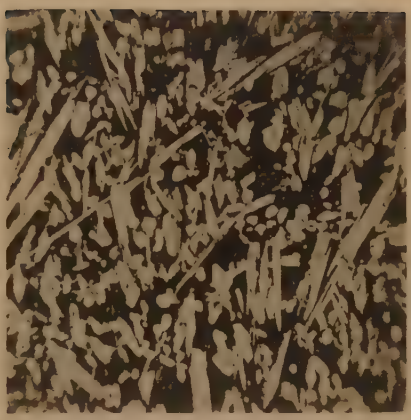
Regulus mit 45% Pb S: zwei Phazen
von C und D. 85 f. Verg.

Fig. 5.



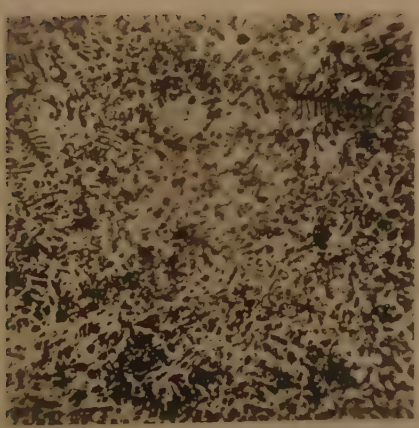
Regulus mit 15% Pb S: Eutek. B.
85 f. Verg.

Fig. 6.



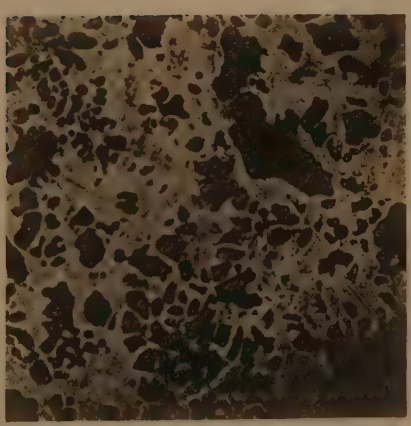
Regulus mit 30% Pb S: Verbindung C
+Eutektikum B. 85 f. Verg.

Fig. 7.



Regulus mit 80% Pb S: Eutek. G.
85 f. Verg.

Fig. 8.



Regulus mit 70% Pb S: Verbindung
F+Eutek. G. 85 f. Verg.

Ueber das mit Chrom zusammenfaellende Zink.

VON

Toyokichi Yasui.

(Eingegangen am 5. Juni 1919)

Es ist wohl bekannt, dass das Zinkhydroxyd bei der Analyse durch das gefällte Chromhydroxyd in reichlicher Menge beibehalten bleibt. Mir scheint aber noch keine quantitative Untersuchung darüber gemacht zu sein, wie die wiederholten Fällungen des Chroms durch Ammoniak auf die Ausscheidung des Zinks einen Einfluss üben. In Folgenden habe ich daher auf diesen Punkt hingezielt.

Als Materiale nahm ich Zinksulfat $ZnSO_4.7H_2O$ und Chromalaun $KCr(SO_4)_2.12H_2O$, die beide durch oftmalige Rekristallisation gereinigt wurden. Die Lösungen der beiden Salze in verschiedenen Verhältnissen wurden in der Gegenwart von überschüssigen Ammoniumchlorid mit Ammoniak behandelt. Die Niederschläge wurden nach dem Stehenlassen für eine Stunde bei 70°—80° warm filtriert, gewaschen, und zum Wiegen getrocknet.

Die durch einmalige Niederschlagung erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengelegt :—

TABELLE I.

Zusammengefälltes Zink durch einmalige Behandlung mit Ammoniak.

Versuch	Salze		Cr_2O_3 : ZnO	I. Cr_2O_3 gef.	II. Cr_2O_3 berech.	I—II	Beimischtes ZnO in %
	in Mischung	Menge					
I	Chromalaun Zinksulfat	2·4493 0·2188	6 : 1	0·3869	0·3733	0·0136	3·6
II	Chromalaun Zinksulfat	2·1772 0·4376	2.7 : 1	0·4639	0·3319	0·1320	40·0

Versuch	Salze		Cr_2O_3 : ZnO	I. Cr_2O_3 gef.	II. Cr_2O_3 berech.	I—II	Beimischtes ZnO in %
	in Mischung	Menge					
III	Chromalaun Zinksulfat	1·9005 0·6564	1.6 : 1	0·4319	0·2895	0·1424	49·2
IV	Chromalaun Zinksulfat	1·6329 0·8752	1 : 1	0·4032	0·2489	0·1543	62·0
V	Chromalaun Zinksulfat	1·3608 1·0946	1 : 1·5	0·3433	0·2072	0·1661	80·2
VI	Chromalaun Zinksulfat	1·0886 1·3126	1 : 2·2	0·2722	0·1660	0·1062	63·8
VII	Chromalaun Zinksulfat	0·8165 1·5316	1 : 3·5	0·2505	0·1241	0·1264	101·4
VIII	Chromalaun Zinksulfat	0·5443 1·7504	1 : 6	0·1986	0·0829	0·1167	140·0
IX	Chromalaun Zinksulfat	0·2722 1·9692	1 : 11	0·1042	0·0415	0·0627	151·4

Wie aus diesen Bestimmungen ersichtlich, wächst die Menge des zusammengefällten ZnO fast regelmässig mit der Zunahme des Zinksalzes. Diese Tatsache beruht offentlich darauf, dass der Hauptteil des gefällten Zinkes wegen der zu grossen Menge des Materials nur mechanisch durch Ammoniak niedergeschlagen, und der Rest wirklich durch Cr_2O_3 ergriffen wird, sonst müsste die Menge des beimischten ZnO von der des Chromsalzes abhängen. Die zum letzten entsprechende Erscheinung tritt erst bei der zweimaligen Niederschlagung auf, wie die folgende Tabelle es deutlich aufweist :—

TABELLE II.

Zusammengefalltes Zink durch zweimalige Behandlung mit Ammoniak.

Versuch	Salze		Cr_2O_3 : ZnO	I. Cr_2O_3 gef.	II. Cr_2O_3 berech.	I—II	Beimischtes ZnO in %
	in Mischung	Menge					
VIa	Chromalaun Zinksulfat	1·0886 1·3128	1:2·2	0·2513	0·1658	0·0855	51·59

VIIa	Chromalaun Zinksulfat	0·8165 1·5316	1 : 3·5	0·2290	0·1244	0·1046	84·10
VIIIa	Chromalaun Zinksulfat	0·5443 1·7504	1 : 6	0·1391	0·0829	0·0499	60·20
IXa	Chromalaun Zinksulfat	0·2722 1·9692	1 : 11	0·0483	0·0415	0·0068	16·41

So nimmt die Menge des beimischten Zinkes mit der Abnahme des Chroms almählich ab. Diese Tendenz wird bei der dreimaligen Niederschlagung noch viel deutlicher, wie die folgenden Resultate beweisen :—

TABELLE III.

Zusammengefälltes Zink durch dreimalige Behandlung mit Ammoniak.

Versuch	Salze		Cr_2O_3 / ZnO	I. Cr_2O_3 gef.	II. Cr_2O_3 berech.	I-II	Beimischtes ZnO in %
	in Mischung	Menge					
VI_b	Chromalaun Zinksulfat	1·0886 1·3128	1 : 2·2	0·1915	0·1658	0·0257	15·50
VII_b	Chromalaun Zinksulfat	0·8165 1·5316	1 : 3·5	0·1323	0·1244	0·0079	6·35
$VIII_b$	Chromalaun Zinksulfat	0·5443 1·7504	1 : 6	0·0831	0·0829	0·0002	0·20
IX 1	Chromalaun Zinksulfat	0·2722 1·9692	1 : 11	0·0403	0·0415	0·0006	1·45

Auf Grund dieses Resultate, kann man das Thema so verstehen, dass die Beimischung des Zinkes, wenn die Menge des Chroms nicht sehr gross ist, höchstens durch 3-malige Fällung fast vollkommen abgenommen wird. Dagegen wird es ganz hoffnungslos, wenn die Menge des Chroms nicht sehr klein ist, die gegenseitige Trennung unverletzt auszuführen.

Diese Arbeit wurde unter der freundlichen Leitung von Herrn Prof. Dr. Chikashige, dem ich bei dieser Gelegenheit meinen herzlichen Dank auspreche, ausgeführt.

Vol. IV, No. 2, Published October 7th, 1919.

Price - - - Yen .85

These Memoirs are on sale at

MARUZEN COMPANY, LTD.

TOKYO, OSAKA, KYOTO, FUKUOKA & SENDAI.

大正八年十月四日印刷

大正八年十月七日發行

編纂兼發行者　京都帝國大學理學部

印刷者　大久保秀次郎

東京府北豊島郡巣鴨町三丁目十番地

印刷所　株式會社　東京築地活版製造所

東京市京橋區築地二丁目十七番地

賣捌所　丸善株式會社

東京、大阪、京都、福岡、仙臺

CONTENTS.

Metallographische Untersuchung ueber das System von Wolfram und Blei.

Von Suekichi Inouye. 43

Metallographische Untersuchung ueber das System von Wismutsulfid und Antimonsulfid.

Von Yasuyo Takahashi 47

Metallographische Untersuchung ueber das System von Antimonsulfid und Silbersulfid.

Von Kosuke Konno 51

Metallographische Untersuchung ueber das System von Wismut und Selen.

Von Naojiro Tomoshige 55

Metallographische Untersuchung ueber das System von Antimonsulfid und Bleisulfid.

Von Daidzi Iitsuka 61

Ueber das mit Chrom zusammenfaellende Zink.

Toyokichi Yasui. 65